PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :
C11D 17/00, 3/18

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/47634

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. September 1999 (23.09.99)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/01506

(22) Internationales Anmeldedatum: 9. März 1999 (09.03.99)

(30) Prioritätsdaten:
198 11 387.0 16. März 1998 (16.03.98) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D–40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: SOLDANSKI, Heinz–Dieter [DE/DE]; Neckarstrasse 64, D–45219 Essen (DE). NOGLICH, Jürgen [DE/DE]; Henri–Dunant–Strasse 7, D–40474 Düsseldorf (DE). DITZE, Alexander [DE/DE]; Tönisstrasse 15, D–40599 Düsseldorf (DE). BENOIT, Marc [FR/FR]; 1, place de la Brèche, F–78000 Versailles (FR).

(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: LIQUID MULTIPHASE DETERGENTS

(54) Bezeichnung: FLÜSSIGES MEHRPHASIGES REINIGUNGSMITTEL

(57) Abstract

The invention relates to liquid multiphase, essentially CFC–free detergents with at least two continuous phases. The detergents have at least one aqueous phase (I) and a non–aqueous liquid phase (II) which is immiscible with phase (I), and can be temporarily transformed into an emulsion by shaking. They also contain an anionic and/or non–ionic tenside and are suitable for use in a method for cleaning hard surfaces, especially glass. According to said method, the inventive detergent is shaken to produce the temporary emulsion and applied to the surface to be cleaned in quantities of 1.5 to 10 g per m^2, preferably by spraying. The surface is then cleaned, optionally by wiping with a soft, absorbent object.

(57) Zusammenfassung

Flüssige mehrphasige im wesentlichen CFK–freie Reinigungsmittel mit wenigstens zwei kontinuierlichen Phasen, die mindestens eine wäßrige Phase (I) sowie eine mit dieser wäßrigen Phase nicht mischbare, nicht wäßrige flüssige Phase (II) aufweisen und sich durch Schütteln temporär in eine Emulsion überführen lassen, und die anionisches und/oder nichtionisches Tensid enthalten, sind in einem Verfahren zur Reinigung harter Oberflächen, insbesondere Glas anwendbar, bei dem ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel durch Schütteln temporär in eine Emulsion überführt, in Mengen von 1,5 bis 10 g pro m^2 auf die zu reinigende Fläche, vorzugsweise durch Besprühen, aufgetragen und diese Fläche im Anschluß daran gegebenenfalls durch Wischen mit einem saugfähigen weichen Gegenstand gereinigt wird.

BEST AVAILABLE COPY

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	**ES**	Spanien	**LS**	Lesotho	**SI**	Slowenien
AM	Armenien	**FI**	Finnland	**LT**	Litauen	**SK**	Slowakei
AT	Österreich	**FR**	Frankreich	**LU**	Luxemburg	**SN**	Senegal
AU	Australien	**GA**	Gabun	**LV**	Lettland	**SZ**	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MC**	Monaco	**TD**	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	**GE**	Georgien	**MD**	Republik Moldau	**TG**	Togo
BB	Barbados	**GH**	Ghana	**MG**	Madagaskar	**TJ**	Tadschikistan
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**MK**	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	**TM**	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland			**TR**	Türkei
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**ML**	Mali	**TT**	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	**IE**	Irland	**MN**	Mongolei	**UA**	Ukraine
BR	Brasilien	**IL**	Israel	**MR**	Mauretanien	**UG**	Uganda
BY	Belarus	**IS**	Island	**MW**	Malawi	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	**IT**	Italien	**MX**	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	**JP**	Japan	**NE**	Niger	**UZ**	Usbekistan
CG	Kongo	**KE**	Kenia	**NL**	Niederlande	**VN**	Vietnam
CH	Schweiz	**KG**	Kirgisistan	**NO**	Norwegen	**YU**	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**NZ**	Neuseeland	**ZW**	Zimbabwe
CM	Kamerun			**PL**	Polen		
CN	China	**KR**	Republik Korea	**PT**	Portugal		
CU	Kuba	**KZ**	Kasachstan	**RO**	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	**LC**	St. Lucia	**RU**	Russische Föderation		
DE	Deutschland	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Sudan		
DK	Dänemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Schweden		
EE	Estland	**LR**	Liberia	**SG**	Singapur		

"Flüssiges mehrphasiges Reinigungsmittel"

Die Erfindung betrifft mehrphasige flüssige im wesentlichen Chlorfluorkohlenstoff (CFK)-freie Reinigungsmittel, die sich durch Schütteln temporär emulgieren lassen und zur Reinigung harter Oberflächen, insbesondere Glas, einsetzbar sind, sowie ein Verfahren zur Reinigung harter Oberflächen.

Bei den heute üblichen Reinigungsmitteln für harte Oberflächen handelt es sich in der Regel um wäßrige Zubereitungen in Form einer stabilen Lösung oder Dispersion, die als wesentliche Wirkstoffe oberflächenaktive Substanzen, organische Lösungsmittel sowie gegebenenfalls Komplexbildner für die Härtebestandteile des Wassers, Abrasivstoffe und reinigend wirkende Alkalien enthalten. Reinigungsmittel, die vor allem für die Reinigung von Glas- und Keramikoberflächen bestimmt sind, werden häufig als Lösungen der Wirkstoffe in einem Gemisch aus Wasser und mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln, in erster Linie niedere Alkohole und Glykolether, formuliert. Beispiele derartiger Mittel finden sich in der deutschen Offenlegungsschrift **22 20 540**, den US-Patentschriften **3 839 234** und **3 882 038** sowie in den europäischen Patentanmeldungen **344 847** und **393 772**.

Bei der Anwendung der Reinigungsmittel stellt sich neben der Forderung nach hoher Reinigungsleistung auch die Forderung nach möglichst einfacher und bequemer Anwendung der Mittel. Meist wird erwartet, daß die Mittel bereits bei einmaligem Auftrag ohne weitere Maßnahmen die gewünschte Wirkung liefern. Hier stellt sich vor allem bei Anwendung auf glatten Oberflächen, insbesondere solchen, die wie Glas oder Keramik spiegelnd reflektieren können, Schwierigkeiten dadurch ein, daß Mittel, die gut reinigen, meist

nicht streifenfrei auftrocknen, während solche Mittel, die im wesentlichen ohne sichtbare Rückstände auftrocknen, nur eine begrenzte Reinigungswirkung aufweisen. Um bei annehmbaren Rückstandsverhalten eine hinreichende Reinigungswirkung, insbesondere gegenüber fettigen Anschmutzungen zu erreichen, ist es notwendig, den Reinigungsmitteln neben organischen Lösungsmitteln auch größere Mengen an mehr oder weniger flüchtigen Alkalien zuzusetzen. Hier haben insbesondere Ammoniak und Alkanolamine Anwendung gefunden. Höhere Konzentrationen an Ammoniak bzw. Amin bewirken allerdings neben einer merklichen Geruchsbelästung eine entsprechende Erhöhung des pH-Wertes in der Reinigungsmittellösung mit der Folge, daß empfindlichere Oberflächen, wie beispielsweise Lackflächen, von diesen Reinigungsmitteln deutlich angegriffen werden. Es bestand daher nach wie vor Bedarf an Reinigungsmitteln, die bei hoher Reinigungsleistung die genannten Nachteile nicht aufweisen.

Die deutsche Offenlegungsschrift **39 10 170** beschreibt als Mundwasser dienende Zusammensetzungen zur Bakteriendesorption von festen Oberflächen und lebenden Geweben, die in Form einer 2-Phasen-Zubereitung vorliegen und beim Schütteln eine temporäre Öl-in-Wasser-Emulsion von begrenzter Lebensdauer bilden, wobei die wäßrige Phase etwa 50 bis 97 Gew.-% und die mit Wasser nicht mischbare Ölphase etwa 3 bis 50 Gew.-% umfaßt. Erfindungswesentlich ist ein Gehalt von etwa 0,003 bis 2 Gew.-% eines amphiphilen kationischen Mittels, beispielsweise eines kationischen Tensids, in einer Menge, die die Bildung der Öl-in-Wasser-Emulsion ermöglicht, wobei diese Emulsion etwa 10 Sekunden bis 30 Minuten nach ihrer Bildung zusammenbricht und sich auftrennt. Anionische Tenside beeinträchtigen die antibakterielle Wirkung. Andere Tenside sind nicht erwähnt.

Die europäische Patentanmeldung **0 195 336** beschreibt in zwei Ausführungsformen (1) und (2) durch Schütteln emulgierbare Pflegemittel für empfindliche Oberflächen, insbesondere (1) Kunststoffoberflächen oder (2) Compact-Disc-Platten, die neben einer wäßrigen Phase noch eine organische Phase enthalten, die aus dem CFK 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan besteht. Weiter sind die Mittel frei von Wachs und enthalten in der wäßrigen Phase (1) mindestens ein Tensid sowie ein wasserlösliches flüssiges Silikonöl bzw. (2) das Triethanolamin-Salz eines C_{10-12}-Alkylschwefelsäurehalbesters. Über die Stabilität der durch Schütteln generierbaren Emulsion wird keine Aussage gemacht. Zur Gewährleistung der Emulgierbarkeit liegt der Tensidgehalt üblicherweise bei 1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 bis 8 Gew.-%, bei Bedarf jedoch auch über 10 Gew.-%, wobei Aniontenside, insbesondere solche mit einer Sulfat- oder Sulfonatgruppe, bevorzugt sind. Aufgrund ihrer umweltschädlichen Eigenschaften, insbesondere im Zusammenhang mit dem Ozon-Loch, sollte jedoch der Einsatz von CFK reduziert oder besser noch vermieden werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es also, leistungsstarke, lagerstabile und leicht handhabbare im wesentlichen CFK-freie Mittel für die Reinigung harter Oberflächen bereitzustellen, die getrennte Phasen zeigen, sich zur Anwendung emulgieren lassen, während der Anwendung homogen bleiben und anschließend erneut getrennte Phasen ausbilden.

Gegenstand der Erfindung ist in einer ersten Ausführungsform ein flüssiges mehrphasiges im wesentlichen CFK-freies Reinigungsmittel mit wenigstens zwei kontinuierlichen Phasen, das mindestens eine wäßrige Phase I sowie eine mit dieser wäßrigen Phase nicht mischbare, nicht wäßrige flüssige Phase II aufweist und sich durch Schütteln temporär in eine Emulsion überführen läßt, und das anionisches und/oder nichtionisches Tensid enthält.

Im einfachsten Fall besteht ein erfindungsgemäßes Mittel aus einer kontinuierliche wäßrigen Phase, die aus der gesamten Phase I

besteht, und einer kontinuierlichen nicht wäßrigen flüssigen Phase, die aus der gesamten Phase II besteht. Eine oder mehrere kontinuierliche Phasen eines erfindungsgemäßen Mittels können jedoch auch Teile einer anderen Phase in emulgierter Form enthalten, so daß in einem solchen Mittel beispielsweise Phase I zu einem Teil als kontinuierliche Phase I vorliegt, die die kontinuierliche wäßrige Phase des Mittels darstellt, und zu einem anderen Teil als diskontinuierliche Phase I in der kontinuierlichen nicht wäßrigen Phase II emulgiert ist. Für Phase II und weitere kontinuierliche Phasen gilt analoges.

Nicht mischbare, nicht wäßrige Phase bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung *nicht auf Wasser als Lösungsmittel basierende* Phase, wobei in der nicht wäßrigen Phase II geringe Mengen, bezogen auf Phase II, an Wasser von bis zu 10 Gew.-%, üblicherweise nicht mehr als 5 Gew.-%, durchaus gelöst enthalten sein können. Weiter ist unter *im wesentlichen CFK-frei* in diesem Zusammenhang zu verstehen, daß die nicht wäßrige flüssige Phase II nicht auf CFK basiert. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Mittel jedoch aufgrund der negativen Umwelteinflüsse dieser Verbindungen überhaupt keine CFK, wobei geringe Mengen, bezogen auf das gesamte Mittel, von bis zu etwa 5 Gew.-% noch tolerierbar sind.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Reinigung harter Oberflächen, insbesondere Glas, bei dem ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel durch Schütteln temporär in eine Emulsion überführt, in Mengen von 1,5 bis 10 g pro m^2 auf die zu reinigende Fläche, vorzugsweise durch Besprühen, aufgetragen und diese Fläche im Anschluß daran gegebenenfalls durch Wischen mit einem saugfähigen weichen Gegenstand gereinigt wird.

Neben ihrer hohen Reinigungsleistung zeichnen sich die erfindungsgemäßen Mittel durch eine hohe Lagerstabilität aus. So sind die einzelnen Phasen im Mittel über lange Zeit stabil, ohne daß sich beispielsweise Ablagerungen bildeten, und die Überführung in eine temporäre Emulsion bleibt auch nach häufigem Schütteln re-

versibel. Zudem läßt die physikalische Form der erfindungsgemäßen Mittel das Problem der Stabilisierung eines als Emulsion formulierten Mittels per se außen vor. Die Trennung von Inhaltsstoffen in separate Phasen kann zusätzlich die chemische Stabilität des Mittels fördern. Weiter weisen die erfindungsgemäßen Mittel ein ausgezeichnetes Rückstandsverhalten auf. Schmierige Rückstände werden weitgehend vermieden, so daß der Glanz der Oberflächen erhalten bleibt, ohne daß ein Nachspülen notwendig wäre.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die kontinuierlichen Phasen I und II durch eine scharfe Grenzfläche gegeneinander abgegrenzt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten eine oder beide der kontinuierlichen Phasen I und II Teile, vorzugsweise 0,1 bis 35 Vol.-%, insbesondere 0,2 bis 20 Vol.-%, bezogen auf das Volumen der jeweiligen kontinuierlichen Phase, der jeweils anderen Phase als Dispergens. Dabei ist dann die kontinuierliche Phase I bzw. II um den Volumenteil verringert, der als Dispergens in der jeweils anderen Phase verteilt ist. Besonders bevorzugt sind hierbei Mittel, in denen Phase I in Mengen von 0,1 bis 35 Vol.-%, bevorzugt 0,2 bis 20 Vol.-%, bezogen auf das Volumen der Phase II, in Phase II emulgiert ist.

In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt neben den kontinuierlichen Phasen I und II ein Teil der beiden Phasen als Emulsion einer der beiden Phasen in der anderen Phase vor, wobei diese Emulsion durch zwei scharfe Grenzflächen, eine obere und eine untere, gegenüber den nicht an der Emulsion beteiligten Teilen der Phasen I und II abgegrenzt ist.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten vorzugsweise 5 bis 95 Vol.-% Phase I sowie 95 bis 5 Vol.-% Phase II.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das Mittel 35 bis 95 Vol.-% Phase I sowie 5 bis 65 Vol.-%

Phase II, insbesondere 55 bis 95 Vol.-% Phase I sowie 5 bis 45 Vol.-% Phase II, äußerst bevorzugt 70 bis 95 Vol.-% Phase I sowie 5 bis 30 Vol.-% Phase II. Weiterhin stellt die kontinuierliche Phase I vorzugsweise die untere Phase und die kontinuierliche Phase II die obere Phase dar.

In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform basiert die nicht wassermischbare Phase II auf aliphatischen Benzinkohlenwasserstoffen und/oder Terpen-Kohlenwasserstoffen. Die Benzinkohlenwasserstoffen weisen vorzugsweise einen Siedepunktbereich von 130 bis 260 °C, insbesondere von 140 bis 220 °C, besonders bevorzugt von 150 bis 200 °C, auf. Geeignete Terpen-Kohlenwasserstoffe sind beispielsweise Citrusöle wie das aus den Schalen von Orangen gewonnene Orangenöl, die darin enthaltenen Orangenterpene, insbesondere Limonen, oder Pine Oil, das aus Wurzeln und Stubben extrahierte Kiefernöl. Phase II kann auch ausschließlich aus aliphatischen Benzinkohlenwasserstoffen und/oder Terpen-Kohlenwasserstoffen bestehen. Hierbei enthält Phase II Benzinkohlenwasserstoffe vorzugsweise in Mengen von mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 90 bis 100 Gew.-%, insbesondere 95 bis 100 Gew.-%, äußerst bevorzugt 99 bis 99,99 Gew.-%.

Als oberflächenaktive Substanzen eignen sich für die erfindungsgemäßen Mittel Tenside, insbesondere aus den Klassen der anionischen und nichtionischen Tenside. Vorzugsweise enthalten die Mittel anionische und nichtionische Tenside, wobei die anionischen Tenside insbesondere in Phase I enthalten sind. Die Menge an anionischem Tensid liegt, bezogen auf die Phase I, üblicherweise nicht über 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 5 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,01 und 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 0,3 Gew.-%. Sofern die Mittel nichtionische Tenside enthalten, liegt deren Konzentration vorzugsweise in Phase I, bezogen auf Phase I, üblicherweise nicht über 3 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,001 und 0,3 Gew.-% sowie insbesondere zwischen 0,001 und 0,1 Gew.-%, und in Phase II, bezogen auf Phase II, üblicherweise nicht über 5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen

0,001 und 0,5 Gew.-% sowie insbesondere zwischen 0,001 und 0,2 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,005 und 0,1 Gew.-%, äußerst bevorzugt zwischen 0,01 und 0,05 Gew.-%.

Als anionische Tenside eignen sich vorzugsweise C_8-C_{18}-Alkylbenzolsulfonate, insbesondere mit etwa 12 C-Atomen im Alkylteil, C_8-C_{20}-Alkansulfonate, C_8-C_{18}-Monoalkylsulfate, C_8-C_{18}-Alkylpolyglykolethersulfate mit 2 bis 6 Ethylenoxideinheiten (EO) im Etherteil sowie Sulfobernsteinsäureester mit 8 bis 18 C-Atomen in den Alkoholresten.

Die anionischen Tenside werden vorzugsweise als Natriumsalze eingesetzt, können aber auch als andere Alkali- oder Erdalkalimetallsalze, beispielsweise Magnesiumsalze, sowie in Form von Ammonium- oder Aminsalzen enthalten sein.

Beispiele derartiger Tenside sind Natriumkokosalkylsulfat, Natrium-sec.-Alkansulfonat mit ca. 15 C-Atomen sowie Natriumdioctylsulfosuccinat. Als besonders geeignet haben sich Fettalkylsulfate mit 12 bis 14 C-Atomen wie auch Natriumlaurylethersulfat mit 2 EO erwiesen.

Als nichtionische Tenside sind vor allem C_8-C_{18}-Alkoholpolyglykolether, d.h. ethoxylierte Alkohole mit 8 bis 18 C-Atomen im Alkylteil und 2 bis 15 Ethylenoxideinheiten (EO), C_8-C_{18}-Carbonsäurepolyglykolester mit 2 bis 15 EO, ethoxylierte Fettsäureamide mit 12 bis 18 C-Atomen im Fettsäureteil und 2 bis 8 EO, langkettige Aminoxide mit 14 bis 20 C-Atomen und langkettige Alkylpolyglycoside mit 8 bis 14 C-Atomen im Alkylteil und 1 bis 3 Glycosideinheiten zu erwähnen. Beispiele derartiger Tenside sind Oleyl-Cetyl-Alkohol mit 5 EO, Nonylphenol mit 10 EO, Laurinsäurediethanolamid, Kokosalkyldimethylaminoxid und Kokosalkylpolyglucosid mit im Mittel 1,4 Glucoseeinheiten.

Bevorzugt werden als nichtionische Tenside in der wäßrigen Phase neben den Additionsprodukten aus Ethylenoxid und Fettalkoholen

mit insbesondere 4 bis 8 Ethylenoxideinheiten die Alkylpolyglycoside, und von diesen wiederum die Vertreter mit 8 bis 10 C-Atomen im Alkylteil und bis zu 2 Glucoseeinheiten. In der nichtwäßrigen Phase II werden als nichtionische Tenside Fettalkoholpolyglykolether mit insbesondere 2 bis 8 EO, beispielsweise Oleyl-Cetyl-Alkohol+5-EO-ether, und/oder Fettsäurepolyglykolester (FSE) mit insbesondere 2 bis 10 EO, beispielsweise Talgfettsäure+6-EO-ester, besonders bevorzugt. Weiter ist bei den Niotensiden, insbesondere den Alkoholpolyglykolethern und Carbonsäurepolyglykolestern, für Phase II der Ethoxylierungsgrad auf die C-Kettenlänge in der Art abgestimmt, daß kürzere C-Ketten mit niedrigeren Ethoxylierungsgraden bzw. längere C-Ketten mit höheren Ethoxylierungsgraden kombiniert werden.

Besonders bevorzugt sind Mittel, welche anionisches und nichtionisches Tensid enthalten. Dabei sind insbesondere Kombinationen aus Aniontensid in Phase I und nichtionischem Tensid in Phase II vorteilhaft, beispielsweise Kombinationen von Fettalkylsulfaten und/
oder Fettalkoholpolyglykolethersulfaten in Phase I mit Fettalkoholpolyglykolethern und/oder FSE in Phase II.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel wasserlösliche organische Lösungsmittel in Form niederer Alkohole und/oder Etheralkohole, vorzugsweise aber Gemische aus Alkoholen und Etheralkoholen enthalten. Die Menge an organischem Lösungsmittel beträgt vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die wäßrige Phase I.

Als Alkohole werden insbesondere Ethanol, Isopropanol und n-Propanol eingesetzt. Als Etheralkohole kommen hinreichend wasserlösliche Verbindungen mit bis zu 10 C-Atomen im Molekül in Betracht. Beispiele derartiger Etheralkohole sind Ethylenglykolmonobutylether, Propylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonobutylether, Propylenglykolmonotertiärbutylether und Propylenglykolmonoethylether, von denen wiederum Ethylenglykolmonobu-

tylether und Propylenglykolmonobutylether bevorzugt werden. Werden Alkohol und Etheralkohol nebeneinander eingesetzt, so liegt das Gewichtsverhältnis beider vorzugsweise zwischen 1 : 2 und 4 : 1. Besonders wird im Rahmen der Erfindung Ethanol bevorzugt.

Die Mittel sind durch vorzugsweise bis zu dreimaliges, insbesondere bis zu zweimaliges, besonders bevorzugt einmaliges, Schütteln in die erfindungsgemäß temporäre Emulsion überführbar, wobei die durch Schütteln generierte temporäre Emulsion über einen zur bequemen Anwendung des Mittels ausreichenden Zeitraum von etwa 0,5 bis 10 min, bevorzugt 1 bis 5 min, insbesondere 1,5 bis 3 min beständig ist, d.h. einerseits nicht unmittelbar nach dem Ende des Schüttelns wieder zusammenbricht und andererseits nicht längerfristig bestehen bleibt. Hierbei ist unter *beständig* zu verstehen, daß nach der jeweiligen Zeit noch mindestens 90 Vol.-% des Mittels als die durch Schütteln generierte temporäre Emulsion vorliegen. Neben der Auswahl und Dosierung der Basis- und Wirkkomponenten besteht ein Regulativ zur Einstellung letzterer Eigenschaften der erfindungsgemäßen Mittel in der Steuerung der Viskosität der einzelnen Phasen.

Die wäßrige Phase I weist vorzugsweise eine Viskosität nach *Brookfield* (Modell DV-II+, Spindel 31, Drehfrequenz 20 min^{-1}, 20 °C) von 0,1 bis 200 mPa·s, insbesondere 0,5 bis 100 mPa·s, äußerst bevorzugt 1 bis 60 mPa·s, auf. Zu diesem Zweck kann das Mittel bzw. die enthaltenen Phasen Viskositätsregulatoren enthalten. Die Menge an Viskositätsregulator in Phase I, bezogen auf Phase I, beträgt üblicherweise bis zu 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 0,3 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 0,2 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,05 bis 0,15 Gew.-%. Geeignete Viskositätsregulatoren sind unter anderem synthetische Polymere wie die Homo- und/oder Copolymere der Acrylsäure bzw. ihrer Derivate, beispielsweise die unter dem Handelsnamen *Carbopol®* erhältlichen Produkte der Firma *Goodrich*, insbesondere das vernetzte Acrylsäurecopolymer *Carbopol-ETD-2623®*. In der internationalen Anmeldung **WO 97/38076** ist eine Reihe weiterer von der Acrylsäure abgeleiteter Polymere auf-

geführt, die ebenfalls geeignete Viskositätsregulatoren darstellen.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Mittel in Phase I flüchtiges Alkali enthalten. Als solches werden Ammoniak und/oder Alkanolamine, die bis zu 9 C-Atome im Molekül enthalten können, verwendet. Als Alkanolamine werden die Ethanolamine bevorzugt und von diesen wiederum das Monoethanolamin. Der Gehalt an Ammoniak und/oder Alkanolamin beträgt, bezogen auf Phase I, vorzugsweise 0,01 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,02 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 0,5 Gew.-%.

Neben dem flüchtigen Alkali können die erfindungsgemäßen Mittel in Phase I zusätzlich Carbonsäure enthalten, wobei das Äquivalentverhältnis von Amin und/oder Ammoniak zu Carbonsäure vorzugsweise zwischen 1 : 0,9 und 1 : 0,1 liegt. Geeignet sind Carbonsäuren mit bis zu 6 C-Atomen, wobei es sich um Mono-, Di- oder Polycarbonsäuren handeln kann. Je nach Äquivalentgewicht von Amin und Carbonsäure liegt der Gehalt an Carbonsäure, bezogen auf Phase I, vorzugweise zwischen 0,01 und 2,7 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,01 und 0,9 Gew.-%. Beispiele geeigneter Carbonsäuren sind Essigsäure, Glykolsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Bernsteinsäure und Adipinsäure, von denen vorzugsweise Essigsäure, Zitronensäure und Milchsäure verwendet werden. Besonders bevorzugt wird Essigsäure eingesetzt.

Neben den genannten Komponenten können die erfindungsgemäßen Mittel weitere Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, wie sie in derartigen Mitteln üblich sind. Dazu zählen insbesondere Farbstoffe, Parfümöle, pH-Regulatoren (z.B. Citronensäure, Alkanolamine oder NaOH), Konservierungsmittel, Komplexbildner für Erdalkaliionen, Enzyme, Bleichsysteme und Antistatikstoffe. Die Menge an derartigen Zusätzen liegt üblicherweise nicht über 2 Gew.-% im Reinigungsmittel. Die Untergrenze des Einsatzes hängt von der Art des Zusatzstoffes ab und kann beispielsweise bei Farbstoffen bis zu

0,001 Gew.-% und darunter betragen. Vorzugsweise liegt die Menge an Hilfsstoffen zwischen 0,01 und 1 Gew.-%.

Der pH-Wert der wäßrigen Phase I kann dabei über einen weiten Bereich variiert werden, bevorzugt ist jedoch ein Bereich von 2,5 bis 12, vorzugsweise 5 bis 10,5, insbesondere 7 bis 10.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mittel

70 bis 95 Vol.-% wäßriger Phase I, enthaltend

0,01	bis 10	Gew.-%	anionisches Tensid,
0	bis 3	Gew.-%	nichtionisches Tensid,
0	bis 10	Gew.-%	wasserlösliches organisches Lösungsmittel,
0	bis 0,5	Gew.-%	Viskositätsregulator,
0	bis 3	Gew.-%	flüchtiges Alkali,
0	bis 0,2	Gew.-%	Parfüm und
ad 100		Gew.-%	Wasser, und

5 bis 30 Vol.-% nichtwäßriger Phase II, enthaltend

0	bis 99,999	Gew.-%	aliphatische Benzin-Kohlenwasserstoffe,
0	bis 99,999	Gew.-%	Terpen-Kohlenwasserstoffe,
0,001	bis 5	Gew.-%	nichtionisches Tensid und
0	bis 1	Gew.-%	Parfüm,

wobei die Angaben in Gew.-% auf die jeweilige Phase bezogen sind, die Summe der Benzin- und Terpen-Kohlenwasserstoffe Phase II ad 100 Gew.-% komplettiert und die Phasen zusätzlich geringe Mengen an Farbstoff enthalten können.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Mittel geschieht in der Weise, daß man das durch Schütteln temporär in eine Emulsion überführte Mittel in Mengen von beispielsweise etwa 1,5 bis 10 g pro m^2, vorzugsweise 3 bis 7 g pro m^2, auf die zu reinigende Fläche aufträgt und unmittelbar im Anschluß daran diese Flächen mit einem saugfähigen weichen Gegenstand wischt und sie dadurch reinigt. Der Auftrag der Mittel geschieht vorzugsweise mit Hilfe geeigneter Sprühgeräte, um eine möglichst gleichmäßige Verteilung zu erreichen. Zum Wischen eignen sich in erster Linie Schwämme

oder Tücher, die bei Behandlung größerer Flächen von Zeit zu Zeit mit Wasser ausgespült werden können.

Die erfindungsgemäßen Mittel werden durch getrenntes Aufmischen der einzelnen Phasen unmittelbar aus ihren jeweiligen Rohstoffen, anschließendes Zusammenführen und Durchmischen der Phasen und abschließendes Stehen des Mittels zur Auftrennung der temporären Emulsion hergestellt. Sie lassen sich ebenfalls durch Aufmischen unmittelbar aus ihren Rohstoffen, anschließendes Durchmischen und abschließendes Stehen des Mittels zur Auftrennung der temporären Emulsion herstellen. Insofern eine Komponente in einer anderen als der Phase, der die jeweilige Komponente zugeschrieben bzw. mit der sie in das Mittel eingebracht wurde, nicht völlig unlöslich ist, kann auch diese andere Phase im Rahmen der Einstellung von Löslichkeitsgleichgewichten durch Diffusion entsprechende Anteile der betreffenden Komponente enthalten.

Beispiele

Die folgenden Rezepturen wurden wie oben beschrieben zu den erfindungsgemäßen Mitteln **E1** bis **E5** verarbeitet. Die in Klammern angegebenen Inhaltsstoffe sind beispielhaft für die jeweilige Substanzklasse, können aber durch andere in der Anmeldung aufgezählte Substanzen ersetzt werden. Die Rahmenrezeptur stellt einen bevorzugten Bereich der Erfindung dar.

Als Komponenten wurden eingesetzt in
Phase I
a) anionische Tenside ([1] Natrium-C_{12-14}-Fettalkylsulfat,
[2] Natrium-C_{12-14}-Fettalkyl-2EO-sulfat),
b) nichtionische Tenside,
c) wasserlösliche Lösungsmittel (Ethanol),
d) Emulgator (Carbopol 2643)
e) Alkali (wäßrige Ammoniaklösung, 25 Gew.-%ig)
f) Parfüm und
g) Wasser, und in
Phase II
h) aliphatische Benzinkohlenwasserstoffe
(Benzin-KW mit Siedepunktsbereich von 162-192 °C),
i) Terpen-Kohlenwasserstoffe (Orangenterpene),
j) nichtionische Tenside
([3] Talgfettsäure+6EO, [4] Oleylcetylalkohol+5EO (mit ca. 30 Gew.-% C_{16}- und ca. 70 Gew.-% C_{18}-Anteilen)) und
k) Parfüm
sowie geringe Mengen an Farbstoff in Phase I und/oder Phase II. Die Versuchsrezepturen enthielten in Phase II weder Parfüm noch Farbstoff.

Die Zusammensetzung der Rahmenrezeptur **R** und der erfindungsgemäßen Rezepturen **E1** bis **E5** (Anteile der Phasen **I** und **II** in Vol.-%, Mengen der Komponenten a) bis i) in Gew.-%) sowie der pH-Wert und die wie beschrieben bestimmte Viskosität der wässrigen Phase I der Mittel **E1** bis **E5** sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

	R	E1	E2	E3	E4	E5
I	70-95	85	85	85	75	85
a)	0,01-10	0,2[1]	0,2[1]	0,18[2]	0,2[1]	0,15[1]
b)	0-3	-	-	0,02	-	-
c)	0-10	5	7	5	5	3
d)	0-0,5	-	-	-	-	0,08
e)	0-3	-	-	-	-	0,3
f)	0-0,2	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
g)	*ad* 100	*ad* 100	*ad* 100	*ad* 100	*ad* 100	*ad* 100
II	5-30	15	15	15	25	15
h)	0-99,999	99,98	69,98	99,97	99,97	99,98
i)	0-99,999	-	30	-	-	-
j)	0,001-5	0,02[3]	0,02[3]	0,03[4]	0,03[4]	0,02[3]
k)	0-1	-	-	-	-	-
pH	-	8,4	8,4	8,4	8,4	8,2
Viskosität [mPa·s]	-	3	3	3	3	28

Die erfindungsgemäßen Rezepturen wiesen eine klare untere Phase I und eine obere Phase II auf, die durch eine geringe Menge emulgierter Phase I leicht milchig trüb war.

Prüfung der Reinigungswirkung

Zur Prüfung der Reinigungswirkung unter extremen Bedingungen wurde folgende Methode eingesetzt:

An weißen PVC-Platten (40 mm × 554 mm), die mit einer Testanschmutzung versehen waren, wurde nach standardisierter Behandlung im Gardener-Prüfgerät die Lichtremission vermessen. Der Testschmutz setzte sich aus

7 Gew.-% feinteiligem Ruß,

57 Gew.-% Myritol® (Fettsäuretriglycerid) und

36 Gew.-% Testbenzin

zusammen und war in Mengen von 0,3 g pro Platte gleichmäßig aufgetragen worden. Nach 1 bis 1,5 Stunden Trockenzeit wurden die Platten, die zu mehreren gleichzeitig angeschmutzt worden waren, für den Test eingesetzt. Der Reinigungsvorgang bestand in 20 maschinell geführten streichenden Wischbewegungen mit einem Polyesterschwamm unter standardisierter Belastung (800 g), wobei 6 g Reinigungsmittel angewandt wurden. Nach Abspülen unter fließendem Wasser wurde die Lichtremission im Vergleich zur unbehandelten Platte vermessen. Die Ergebnisse dieser Versuche in Tabelle 2 als relative Reinigungsleistung in % gegenüber einem als 100 % gesetztem im marktführenden einphasigen Standard-Glasreiniger angegeben.

Tabelle 2

	E1	**E2**	**E3**	**E4**	**E5**
Reinigungsleistung [%]	122	118	112	120	114

Aus den Ergebnissen wird deutlich, daß erfindungsgemäße Mittel eine im Vergleich zu konventionellen einphasigen Mitteln mindestens gleichwertige Reinigungsleistung zeigen oder diese wie im Falle der erfindungsgemäßen Beispiele in ihrer Reinigungsleistung sogar noch übertreffen.

Patentansprüche

1. Flüssiges mehrphasiges im wesentlichen CFK-freies Reinigungsmittel mit wenigstens zwei kontinuierlichen Phasen, das mindestens eine wäßrige Phase I sowie eine mit dieser wäßrigen Phase nicht mischbare, nicht wäßrige flüssige Phase II aufweist und sich durch Schütteln temporär in eine Emulsion überführen läßt, dadurch gekennzeichnet, daß es anionisches und/oder nichtionisches Tensid enthält.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die kontinuierlichen Phasen I und II durch eine scharfe Grenzfläche gegeneinander abgegrenzt sind.

3. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder beide der kontinuierlichen Phasen I und II Teile, bevorzugt 0,1 bis 35 Vol.-%, insbesondere 0,2 bis 20 Vol.-%, bezogen auf das Volumen der jeweiligen kontinuierlichen Phase, der jeweils anderen Phase als Dispergens enthalten.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Phase I in Mengen von 0,1 bis 35 Vol.-%, bevorzugt 0,2 bis 20 Vol.-%, bezogen auf das Volumen der Phase II, in Phase II emulgiert ist.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß neben den kontinuierlichen Phasen I und II ein Teil der beiden Phasen als Emulsion einer der beiden Phasen in der anderen Phase vorliegt, wobei diese Emulsion durch zwei scharfe Grenzflächen, eine obere und eine untere, gegenüber den nicht an der Emulsion beteiligten Teilen der Phasen I und II abgegrenzt ist.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es 35 bis 95 Vol.-% Phase I sowie 5 bis 65 Vol.-%

Phase II, insbesondere 55 bis 95 Vol.-% Phase I sowie 5 bis 45 Vol.-% Phase II, äußerst bevorzugt 70 bis 95 Vol.-% Phase I sowie 5 bis 30 Vol.-% Phase II.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es eine auf aliphatischen Benzinkohlenwasserstoffen, bevorzugt mit einem Siedebereich von 130 bis 260 °C, und/oder Terpen-Kohlenwasserstoffen, vorzugsweise Orangenöl und/oder Pine Oil, basierende oder daraus bestehende Phase II enthält.

8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es in Phase II aliphatische Benzinkohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 140 bis 220 °C, bevorzugt von 150 bis 200 °C, in Mengen, bezogen auf Phase II, von 60 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 90 bis 100 Gew.-%, insbesondere 95 bis 100 Gew.-%, äußerst bevorzugt 99 bis 99,99 Gew.-%, enthält.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es anionisches Tensid aus der Gruppe C_8-C_{18}-Alkylbenzolsulfonate, C_8-C_{20}-Alkansulfonate, C_8-C_{18}-Monoalkylsulfate, C_8-C_{18}-Alkylpolyglykolethersulfate mit 2 bis 6 Ethylenoxideinheiten sowie C_8-C_{18}-Alkylalkohol-Sulfobernsteinsäureester und deren Mischungen enthält.

10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es nichtionisches Tensid aus der Gruppe der Ethoxylate längerkettiger Alkohole, der Alkylpolyglycoside und deren Mischungen in Phase I und/oder II enthält.

11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es anionisches und nichtionisches Tensid enthält.

12. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es in Phase I anionisches, insbesondere C_{12-14}-Fettalkoholsulfate und/oder C_{12-14}-Fettalkoholpolyglykolether-

sulfate mit vorzugsweise 2 Ethylenoxideinheiten (EO), und in Phase II nichtionisches Tensid, insbesondere C_{16-18}-Fettalkoholpolyglykolether mit bevorzugt 2 bis 8 EO und/oder C_{14-18}-Fettsäurepolyglykolester mit vorzugsweise 2 bis 10 EO, enthält.

13. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es wasserlösliche organische Lösungsmittel aus der Gruppe der niederen Alkohole mit 2 oder 3 C-Atomen, der Glykolether Ethylenglykolmonobutylether oder Propylenglykolmonobutylether und deren Mischungen enthält.

14. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß es in Phase I, bezogen auf Phase I, 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, Lösungsmittel enthält.

15. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß es in Phase I Viskositätsregulator, insbesondere Homo- und/oder Copolymer der Acrylsäure bzw. deren Salze, in Mengen, bezogen auf Phase I, von bis zu 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 0,3 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 0,2 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,05 bis 0,15 Gew.-%, enthält.

16. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß eine Phase I mit einer Viskosität von 0,1 bis 200 mPa·s, insbesondere 0,5 bis 100 mPa·s, äußerst bevorzugt 1 bis 60 mPa·s, enthält.

17. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß es in Phase I flüchtiges Alkali, insbesondere Ammoniak und/oder Alkanolamin mit bis zu 9 C-Atomen beträgt, in Mengen, bezogen auf Phase I, von 0,01 bis 3 Gew.-%, bevorzugt 0,02 bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 0,5 Gew.-%, enthält.

18. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß es

70 bis 95 Vol.-% wäßriger Phase I, enthaltend
0,01 bis 10 Gew.-% anionisches Tensid,
0 bis 3 Gew.-% nichtionisches Tensid,
0 bis 10 Gew.-% wasserlösliches organisches Lösungsmittel,
0 bis 0,5 Gew.-% Viskositätsregulator,
0 bis 3 Gew.-% flüchtiges Alkali,
0 bis 0,2 Gew.-% Parfüm und
ad 100 Gew.-% Wasser, und
5 bis 30 Vol.-% nichtwäßriger Phase II, enthaltend
0 bis 99,999 Gew.-% aliphatische Benzin-Kohlenwasserstoffe,
0 bis 99,999 Gew.-% Terpen-Kohlenwasserstoffe,
0,001 bis 5 Gew.-% nichtionisches Tensid und
0 bis 1 Gew.-% Parfüm,
enthält, wobei die Angaben in Gew.-% auf die jeweilige Phase bezogen sind, die Summe der Komponenten h und i Phase II ad 100 Gew.-% komplettiert und die Phasen zusätzlich geringe Mengen an Farbstoff enthalten können.

19. Mittel nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß es die anionischen Tenside a) in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 0,5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 0,3 Gew.-%, und die nichtionischen Tenside j) in Mengen von 0,001 bis 0,5 Gew.-%, bevorzugt 0,005 bis 0,1 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 0,05 Gew.-%, enthält.

20. Verfahren zur Reinigung harter Oberflächen, insbesondere Glas, bei dem ein Reinigungsmittel gemäß einem der vorstehenden Ansprüche durch Schütteln temporär in eine Emulsion überführt, in Mengen von 1,5 bis 10 g pro m^2 auf die zu reinigende Fläche, vorzugsweise durch Besprühen, aufgetragen und diese Fläche im Anschluß daran gegebenenfalls durch Wischen mit einem saugfähigen weichen Gegenstand gereinigt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

[redacted]nal Application No
P[redacted]P 99/01506

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C11D17/00 C11D3/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	FR 2 101 710 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 31 March 1972 (1972-03-31) page 2, line 9 - line 36; claims 1,11; examples ---	1,2,9, 12,13 20
X	GB 1 133 870 A (UNILEVER) 20 November 1968 (1968-11-20) claims; examples ---	1,2,7,9, 11-13,17
X	US 3 718 609 A (WEIMER D) 27 February 1973 (1973-02-27) column 3, line 13 - line 32; claims ---	1,2,7
A	GB 2 173 508 A (BRISTOL MYERS CO) 15 October 1986 (1986-10-15) page 1, line 55 - page 2, line 36; claims --- -/--	1,9-14, 20

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
15 July 1999	28/07/1999

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Grittern, A

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

[redacted]nal Application No
P[redacted]P 99/01506

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 723 005 A (KIWI BRANDS INC) 24 July 1996 (1996-07-24) page 4, line 13 - line 55; claims	1-8,20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
P[redacted]EP 99/01506

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2101710 A	31-03-1972	CA 951213 A	16-07-1974
GB 1133870 A		BE 682583 A	15-12-1966
		CA 783534 A	
		CH 470182 A	31-03-1969
		DE 1617208 A	25-02-1971
		DK 128657 B	10-06-1974
		FI 47960 B	31-01-1974
		FR 1489243 A	27-10-1967
		LU 51328 A	15-12-1966
		NL 6608258 A	16-12-1966
		SE 315675 B	06-10-1969
		US 3533955 A	13-10-1970
US 3718609 A	27-02-1973	NONE	
GB 2173508 A	15-10-1986	US 4689168 A	25-08-1987
		AU 577458 B	22-09-1988
		CA 1246420 A	13-12-1988
		HK 192 A	10-01-1992
EP 0723005 A	24-07-1996	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/01506

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C11D17/00 C11D3/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X A	FR 2 101 710 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 31. März 1972 (1972-03-31) Seite 2, Zeile 9 - Zeile 36; Ansprüche 1,11; Beispiele	1,2,9, 12,13 20

X	GB 1 133 870 A (UNILEVER) 20. November 1968 (1968-11-20) Ansprüche; Beispiele	1,2,7,9, 11-13,17

X	US 3 718 609 A (WEIMER D) 27. Februar 1973 (1973-02-27) Spalte 3, Zeile 13 - Zeile 32; Ansprüche	1,2,7

A	GB 2 173 508 A (BRISTOL MYERS CO) 15. Oktober 1986 (1986-10-15) Seite 1, Zeile 55 - Seite 2, Zeile 36; Ansprüche	1,9-14, 20

	-/--	

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
15. Juli 1999	28/07/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Grittern, A

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

[redacted]nales Aktenzeichen
P[redacted]EP 99/01506

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 723 005 A (KIWI BRANDS INC) 24. Juli 1996 (1996-07-24) Seite 4, Zeile 13 - Zeile 55; Ansprüche -----	1-8,20

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlich[illegible] die zur selben Patentfamilie gehören

[illegible]nales Aktenzeichen
P[illegible]EP 99/01506

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
FR 2101710	A	31-03-1972	CA	951213 A	16-07-1974
GB 1133870	A		BE	682583 A	15-12-1966
			CA	783534 A	
			CH	470182 A	31-03-1969
			DE	1617208 A	25-02-1971
			DK	128657 B	10-06-1974
			FI	47960 B	31-01-1974
			FR	1489243 A	27-10-1967
			LU	51328 A	15-12-1966
			NL	6608258 A	16-12-1966
			SE	315675 B	06-10-1969
			US	3533955 A	13-10-1970
US 3718609	A	27-02-1973	KEINE		
GB 2173508	A	15-10-1986	US	4689168 A	25-08-1987
			AU	577458 B	22-09-1988
			CA	1246420 A	13-12-1988
			HK	192 A	10-01-1992
EP 0723005	A	24-07-1996	KEINE		

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.